

D4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-100453
(P2001-100453A)

(43) 公開日 平成13年4月13日 (2001. 4. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08	3 7 2 2 H 0 0 5 3 7 4

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-278957	(71) 出願人 000006079 ミノルタ株式会社 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル
(22) 出願日 平成11年9月30日 (1999. 9. 30)	(72) 発明者 桑木 雅之 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
	(72) 発明者 新井 健 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
	(74) 代理人 100062144 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナーおよびトナー用無機粒子

(57) 【要約】

【課題】 感光体における固着やキズを抑制し、帯電性に優れた静電潜像現像用トナーを提供すること。

【解決手段】 結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に、表面に少なくとも脂肪酸のアルカリ金属塩と脂肪酸の非アルカリ金属塩を有してなる無機粒子を外添してなる静電潜像現像用トナーであって、脂肪酸のアルカリ金属塩の脂肪酸の非アルカリ金属塩に対する割合が0.01～0.5重量%であることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に、表面に脂肪酸のアルカリ金属塩と脂肪酸の非アルカリ金属塩を有してなる無機粒子を外添してなる静電潜像現像用トナーであって、脂肪酸のアルカリ金属塩の脂肪酸の非アルカリ金属塩に対する割合が0.01～0.5重量%であることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項2】 無機粒子が、無機粒子を含む水系中、非アルカリ金属イオンの存在下で脂肪酸のアルカリ金属塩を添加して、無機粒子表面上に脂肪酸の非アルカリ金属塩を析出させて得られたことを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項3】 脂肪酸のアルカリ金属塩の金属がナトリウムであり、脂肪酸の非アルカリ金属塩の金属がカルシウム、亜鉛、マグネシウム、アルミニウムのいずれかであることを特徴とする請求項1または2に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項4】 表面に脂肪酸のアルカリ金属塩と脂肪酸の非アルカリ金属塩を有してなるトナー用無機粒子であって、脂肪酸のアルカリ金属塩の脂肪酸の非アルカリ金属塩に対する割合が0.01～0.5重量%であることを特徴とするトナー用無機粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電子写真、静電印刷等に用いられる静電潜像現像用トナーおよび該トナーに用いられる無機粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真および静電印刷等で使用されるトナーには所望の流動性を付与すべく、シリカやチタニア等の無機粒子を外添することが広く知られている。特に、デジタル化および高画質化の要求が強まっている近年では、トナーに対してより一層の小粒径化が要求されており、このような小粒径トナーに所望の流動性を付与するためには多量の流動化剤が必要とされている。また、一般に上記要求が最も厳しいフルカラートナーでは平均一次粒径10～50nm程度の超小粒径の無機粒子が1%以上トナーに外添混合されている。

【0003】しかしながら、このように超小粒径の無機粒子をトナーに多量に外添した場合、クリーニングプロセスにおいて感光体とクリーニングブレードとの間をトナーから剥がれた無機粒子がすり抜けて感光体上に固着し、複写画像上、BS（ブラックスポット）が発生するという問題があった。感光体上に無機粒子が固着されると、その周辺にトナーが蓄積され、複写画像上、非画像部においてBSがノイズとなって現れる。

【0004】この問題を解決するために、硬質無機粒子をトナーに外添し、感光体表面の固着物を研磨によって除去する技術が報告されている（特開平2-89064

号公報）。しかしながら、このような技術ではBSの発生は抑制できるものの、感光体表面やクリーニングブレードの磨耗が顕著となり、これらの寿命が低下するという問題が生じていた。

【0005】また、感光体表面の固着予防の観点から、脂肪酸金属塩粒子を外添する技術も報告されている（特開昭60-198556号公報）。しかしながら、このような技術においては、脂肪酸金属塩粒子の粒径が3μm以上と大きく、その効果を効率よく発現させるために相当量の添加が必要となり、また相当量添加した場合はトナーの帯電性が悪化し、複写画像上でカブリが発生するという問題が生じていた。

【0006】そこで、特開平5-165250号公報では脂肪酸金属塩等の処理剤で表面処理された無機化合物をトナーに外添する技術が開示されている。当該公報においては脂肪酸金属塩として脂肪酸のアルカリ金属塩または脂肪酸の非アルカリ金属塩のいずれかが使用されている。また、表面処理に際しては、脂肪酸金属塩が溶剤に分散された分散液を用い、これに無機化合物を添加し、攪拌する。しかしながらこのような技術においては、BS抑制効果を発現させるにいくばかりか、表面処理された無機粒子の凝集物が発生し、感光体表面にキズを生じさせ、画像ノイズが発生しやすいという欠点があった。同様の技術が、例えば、特開平5-34984号公報、5-66607号公報、8-320592号公報、および10-161340号公報等でも開示されているが、いずれの技術においてもBSおよび画像ノイズの問題が生じている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、感光体における固着やキズを抑制し、帯電性に優れた静電潜像現像用トナーおよびトナー用無機粒子を提供することを目的とする。

【0008】本発明はまた、感光体における固着やキズや磨耗を抑制し、帯電性およびクリーニング性に優れた静電潜像現像用トナーおよびトナー用無機粒子を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、結着樹脂および着色剤を含むトナー母粒子に、表面に脂肪酸のアルカリ金属塩と脂肪酸の非アルカリ金属塩を有してなる無機粒子を外添してなる静電潜像現像用トナーであって、脂肪酸のアルカリ金属塩の脂肪酸の非アルカリ金属塩に対する割合が0.01～0.5重量%であることを特徴とする静電潜像現像用トナーに関する。

【0010】本発明はまた、無機粒子が、無機粒子を含む水系中、非アルカリ金属イオンの存在下で脂肪酸のアルカリ金属塩を添加して、無機粒子表面上に脂肪酸の非アルカリ金属塩を析出させて得られたことを特徴とする上記静電潜像現像用トナーに関する。

【0011】本発明はまた、表面に脂肪酸のアルカリ金属塩と脂肪酸の非アルカリ金属塩を有してなるトナー用無機粒子であって、脂肪酸のアルカリ金属塩の脂肪酸の非アルカリ金属塩に対する割合が0.01～0.5重量%であることを特徴とするトナー用無機粒子に関する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のトナーはトナー母粒子に特定の無機粒子を外添してなる。「外添」とはトナー母粒子の表面（外部）に存在させるべく、予め得たトナー母粒子に添加することをいう。

【0013】本発明においてトナー母粒子に外添される無機粒子は、表面に少なくとも脂肪酸のアルカリ金属塩（以下、脂肪酸アルカリ金属塩という）と脂肪酸の非アルカリ金属塩（以下、脂肪酸非アルカリ金属塩という）を有してなる。すなわち、本発明において外添される無機粒子は、表面に少なくとも脂肪酸アルカリ金属塩と脂肪酸非アルカリ金属塩を被覆されてなり、好ましくは表面に少なくとも脂肪酸アルカリ金属塩と脂肪酸非アルカリ金属塩を均一に被覆されてなる。

【0014】無機粒子表面における脂肪酸アルカリ金属塩の脂肪酸非アルカリ金属塩に対する割合は0.01～0.5重量%、好ましくは0.01～0.2重量%である。上記割合が0.5重量%を越えると、当該無機粒子をトナー母粒子に添加した場合、帯電性が著しく低下するため好ましくない。すなわち、トナーが所定の帯電量を得られず、複写画像上、カブリが発生する。一方、無機粒子表面上に脂肪酸アルカリ金属塩が既知の定量分析法によって検出できないほど微量しか存在しない場合は理由は定かではないがBS抑制効果が弱くなるため、好ましくない。本明細書中、上記割合は蛍光X線分析装置（SEA2010；セイコー電子工業社製）によって測定された値を用いているが、上記装置を用いなければならないというわけではなく、無機粒子表面上に存在する脂肪酸アルカリ金属塩と脂肪酸非アルカリ金属塩の存在割合を測定できる装置であればいかなる装置を用いて測定されてよい。上記蛍光X線分析装置によって測定可能な上記割合の最小値は0.01重量%である。

【0015】無機粒子表面において脂肪酸アルカリ金属塩と脂肪酸非アルカリ金属塩は当該表面を単分子膜で被覆できる量で存在することが好ましい。従って、無機粒子表面における脂肪酸アルカリ金属塩と脂肪酸非アルカリ金属塩の合計存在量は用いられる無機粒子の比表面積に依存し、詳しくは当該無機粒子の総表面積 1 m^2 あたり0.0001～0.05g、好ましくは0.001～0.01gであることが望ましい。無機粒子の総表面積 1 m^2 あたりの上記合計存在量は、例えば、BET比表面積 $X\text{ (m}^2/\text{g)}$ の無機粒子 $((Y)\text{g})$ が表面に脂肪酸アルカリ金属塩と脂肪酸非アルカリ金属塩を合計 $Z\text{ (g)}$ 有する場合、「 $Z/(XY)$ 」で表される。

【0016】本発明において使用可能な無機粒子の材料

としては、電子写真および静電印刷等の分野で公知の無機粒子材料であれば特に制限されず、例えば、シリカ、チタニア、アルミナ、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、酸化亜鉛、酸化銅、酸化スズ、酸化鉄等を例示することができる。

【0017】脂肪酸アルカリ金属塩および脂肪酸非アルカリ金属塩が被覆される前の無機粒子の平均一次粒径は感光体キズ防止の観点から $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくはクリーニング時の感光体とブレードとの間のスリヌケの防止の観点から $0.01\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。また、上記無機粒子の比表面積は $1\sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $5\sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ であることが望ましい。

【0018】無機粒子表面に存在する脂肪酸アルカリ金属塩および脂肪酸非アルカリ金属塩それぞれを構成する脂肪酸は同一であっても、異なってもよいが、同一であることが好ましい。このような脂肪酸としては特に限定されるものではなく、例えば、公知の飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸等が挙げられる。中でも、炭素数6～25、好ましくは12～20の飽和脂肪酸が好ましく用いられ、例えば、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸等が例示できる。好ましくはラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸が用いられ、より好ましくはラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸が用いられる。

【0019】脂肪酸アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属としては、上記脂肪酸と塩を形成できれば特に制限されず、例えば、ナトリウム、カリウム等が例示できる。好ましくはナトリウムが用いられる。2種以上組み合わせ用いてもよい。脂肪酸非アルカリ金属塩を構成する非アルカリ金属としては、上記脂肪酸と塩を形成できれば特に制限されず、例えば、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ストロンチウム、バリウム等が例示できる。好ましくはカルシウム、亜鉛、マグネシウム、アルミニウムが用いられる。2種以上組み合わせ用いてもよい。

【0020】脂肪酸アルカリ金属塩の具体例として、例えば、ラウリン酸ナトリウム、トリデシル酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、ペンタデシル酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ヘプタデシル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ノナデカン酸ナトリウム、アラキン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、トリデシル酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、ペンタデシル酸カリウム、パルミチン酸カリウム、ヘプタデシル酸カリウム、ステアリン酸カリウム、ノナデカン酸カリウム、アラキン酸カリウム等が例示できる。好ましくは、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウムが挙げられる。

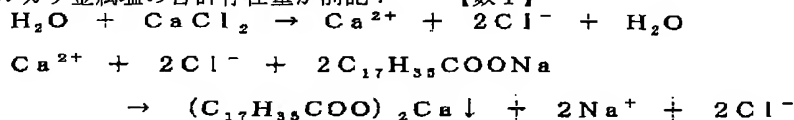
【0021】脂肪酸非アルカリ金属塩の具体例として、例えば、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸アルミニウム、パルミチン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム等が例示できる。好ましくは、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム等が

【0022】上記のような脂肪酸アルカリ金属塩および脂肪酸非アルカリ金属塩を表面に特定の比率で有してなる無機粒子を外添剤として用いると、感光体における固着やキズが抑制され、トナーの帯電性が向上する。

【0023】本発明のトナーにおける無機粒子は、上記のような脂肪酸アルカリ金属塩および脂肪酸非アルカリ金属塩を表面に有してなる無機粒子が得られれば、いかなる方法によって製造されてよいが、好ましい態様においては無機粒子を含む水系中、非アルカリ金属イオンの存在下で脂肪酸のアルカリ金属塩を添加して、無機粒子表面上に脂肪酸の非アルカリ金属塩を析出させて得る。脂肪酸金属塩は水系、有機系のいずれの溶媒にも不溶もしくは難溶であるため、溶媒として適切なものがなく、したがって従来では湿式であっても無機粒子1粒1粒に脂肪酸金属塩の均一な被覆処理を行うことは非常に困難であったが、このように、非アルカリ金属イオンの存在下で脂肪酸のアルカリ金属塩を添加して、無機粒子表面上に脂肪酸の非アルカリ金属塩を析出させることによって、表面に脂肪酸アルカリ金属塩と脂肪酸非アルカリ金属塩との混合物が均一に被覆された無機粒子を容易に得ることができる。以下、本発明の無機粒子の製造方法の好ましい態様について詳しく説明する。

【0024】まず、無機粒子の水系分散スラリー中に非アルカリ金属含有化合物を投入し、溶解し、当該スラリー中に非アルカリ金属イオンを存在させる。このとき、非アルカリ金属含有化合物の溶解促進の観点から、系を加熱してもよい。

【0025】水系分散スラリーにおける無機粒子含有量は無機粒子の総表面積1m²あたりの脂肪酸アルカリ金属塩および脂肪酸非アルカリ金属塩の合計存在量が前記*



【0031】このような反応によって、ステアリン酸カルシウムが無機粒子を核として当該粒子表面に析出して、表面にステアリン酸ナトリウムとステアリン酸カルシウムの混合物が均一に被覆されてなる無機粒子が得られると考えられる。

* 範囲内になれば特に制限されず、好ましくは無機粒子使用量が水系媒体に対して5～30重量%となるような量とする。

【0026】非アルカリ金属含有化合物は、最終的に無機粒子表面に存在させるべき前記の所望の脂肪酸非アルカリ金属塩を構成する非アルカリ金属を含み、かつ水系中において非アルカリ金属イオンを提供できる化合物であれば特に制限されず、例えば、塩化カルシウム、塩化亜鉛、塩化マグネシウム、塩化アルミニウム等が挙げられる。非アルカリ金属含有化合物の添加量は本発明における前記無機粒子が得られれば特に制限されず、例えば、当該化合物として塩化カルシウムを用いる場合、無機粒子100重量部に対して0.1～6重量部、好ましくは0.2～2重量部用いることが好ましい。

【0027】次いで、非アルカリ金属イオンが存在する上記スラリーに、脂肪酸アルカリ金属塩を投入して、不溶成分として脂肪酸非アルカリ金属塩を、無機粒子を核として当該粒子表面に析出させる。脂肪酸アルカリ金属塩を上記スラリーに投入するに際しては、水に対する溶解度が低いいため当該スラリーを加熱することが好ましい。

【0028】添加される脂肪酸アルカリ金属塩は最終的にイオン反応により無機粒子表面に存在させるべき前記の所望の脂肪酸アルカリ金属塩となる。脂肪酸アルカリ金属塩の添加量は本発明における前記無機粒子が得られれば特に制限されず、脂肪酸アルカリ金属塩の添加モル数が、前記の非アルカリ金属含有化合物の添加モル数に当該非アルカリ金属の価数を乗じた値より大きくなるような量であることが好ましい。一般に、例えば、非アルカリ金属含有化合物として塩化カルシウム、脂肪酸アルカリ金属塩としてステアリン酸ナトリウムを用いる場合、脂肪酸アルカリ金属塩は無機粒子100重量部に対して1～35重量部、好ましくは1～10重量部、より好ましくは2～5重量部用いることが好ましい。

【0029】脂肪酸非アルカリ金属塩が無機粒子表面上で析出する際の機構を、非アルカリ金属含有化合物として塩化カルシウム、脂肪酸アルカリ金属塩としてステアリン酸ナトリウムを用いる場合について、下記化学反応式で表す。

【0030】

【数1】

【0032】その後、反応系中の水系媒体を除去し、得られた反応物を水等の水性洗浄液等によって洗浄して乾燥し、解砕することにより所望の無機粒子を得ることができる。洗浄前における無機粒子表面においては、比較的多くの脂肪酸アルカリ金属塩が残存する。このため、

洗浄により脂肪酸アルカリ金属塩を除去することによって、脂肪酸アルカリ金属塩の脂肪酸非アルカリ金属塩に対する割合を前記範囲内に制御することができる。

【0033】このように表面に脂肪酸アルカリ金属塩と脂肪酸非アルカリ金属塩が被覆された後の無機粒子の平均一次粒径は10～3000nm、好ましくは100～1100nmであることが望ましい。

【0034】以上のような方法で得られた本発明の無機粒子は、トナー母粒子表面への分散状態が極めて良好な外添処理を可能にする。これは、上記方法による無機粒子への脂肪酸アルカリ金属塩および脂肪酸非アルカリ金属塩の被覆が極めて均一なためと考えられる。また、この均一な被覆処理状態は、上述のように非アルカリ金属イオンの存在下で無機粒子スラリーに脂肪酸アルカリ金属を添加して、脂肪酸非アルカリ金属を無機粒子表面上で析出させるため、達成できると考えられる。

【0035】また、上記方法により無機粒子に付着された脂肪酸非アルカリ金属塩及び脂肪酸アルカリ金属塩はより優れた潤滑効果を発揮して感光体表面に潤滑皮膜を形成し、ブレードと感光体間の摩擦力を低下させ、クリーニング性能を著しく向上させる。特に無機粒子の被覆前の平均一次粒径が0.1μm～2μmである場合には、トナーから剥がれた無機粒子がクリーニングブレードでせき止められて、無機粒子自身の潤滑性によって安定したすり抜けにくい静止層を形成し、トナーから剥がれた他のトナー添加剤をクリーニング時にうまくせき止めるため、超微粉のすり抜けを抑制でき、クリーニング性がより一層向上する。

【0036】さらに、本発明の補足効果として、上記方法により得られた無機粒子は流動性向上剤として作用し、摩擦力低減効果を示す。従って硬い無機酸化物微粉や磁性トナーに用いられるマグネタイト等を使用した場合でも、有機感光体の磨耗を抑制することができる。

【0037】以上のような無機粒子が外添されるトナー母粒子は少なくとも結着樹脂および着色剤からなっている。

【0038】トナー母粒子を構成する結着樹脂としては電子写真および静電印刷等の分野で公知の樹脂が使用でき、例えば、スチレン系樹脂；アルキルアクリレート及びアルキルメタクリレート等のアクリル系樹脂；スチレンアクリル系共重合樹脂；ポリエステル系樹脂；シリコン系樹脂；オレフィン系樹脂；アミド系樹脂；あるいはエポキシ系樹脂などが好適に用いられる。特に、フルカレートナーに用いる場合には、OHP透光性や重ね合わせ画像の色再現性を高めるため、透明性が高く、溶融特性が低粘度でシャープメルト性の高い樹脂が要求され、このような特性を有する結着樹脂としてポリエステル系樹脂が適している。

【0039】着色剤としては、公知の顔料及び染料を使用することができ、特に限定されるものではない。例え

ば、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、銅フタロシアニン、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48：1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57：1、C. I. ピグメント・レッド184、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ソルベント・イエロー162、C. I. ピグメント・ブルー15：1、C. I. ピグメント・ブルー15：3等を挙げることができる。また、磁性トナーとして用いる場合は、上記着色剤の一部または全部を磁性体と置き換えればよい。このような磁性体としてはマグネタイト、フェライト、鉄粉、ニッケル等が挙げられる。着色剤をカラートナーに用いる場合、当該着色剤をマスターバッチ処理、あるいはフラッシング処理により予め結着樹脂中に着色剤を高分散させたものを使用することが好ましい。着色剤の含有量は結着樹脂100重量部に対して2～15重量部が好ましい。

【0040】またトナー母粒子には必要に応じて離型剤や荷電制御剤等の添加剤を配合することも可能である。

【0041】離型剤としては、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、サゾールワックス、モンタン系エステルワックス、フィッシュアトロプシュワックス等を挙げることができる。

【0042】荷電制御剤としては正帯電トナー用荷電制御剤として、例えば、アジン化合物ニグロシンベースEX、ボントロンN-01、02、04、05、07、09、10、13（オリエント化学工業社製）、オイルブラック（中央合成化学社製）、第4級アンモニウム塩P-51、ポリアミン化合物P-52、スーダグンチーフシュバルツBB（ソルベントブラック3：C. I. No. 26150）、フェットシュバルツHBN（C. I. No. 26150）、ブリリアントスピリッツシュバルツTN（ファルベンファブリケン・バイヤ社製）、さらに、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、イミダゾール系化合物等が使用できる。また、負帯電トナー用荷電制御剤としては、例えば、クロム錯塩型アゾ染料S-32、33、34、35、37、38、40（オリエント化学工業社製）、アイゼンスピロンブラックTRH、BHH（保土谷化学社製）、カヤセットブラックT-22、004（日本化薬社製）、銅フタロシアニン系染料S-39（オリエント化学工業社製）、クロム錯塩E-81、82（オリエント化学工業社製）、亜鉛錯塩E-84（オリエント化学工業社製）、アルミニウム錯塩E-86（オリエント化学工業社製）、さらに、カリックスアレン系化合物等が

使用できる。更にフルカラートナーに用いる負荷電制御剤としては、カラートナーの色調、透光性に悪影響を及ぼさない無色、白色あるいは淡色の荷電制御剤が使用可能であり、例えばサリチル酸誘導体の亜鉛やクロムの金属錯体、カリックスアレーン系化合物、有機ホウ素化合物、含フッ素 4 級アンモニウム塩系化合物等が好適に用いられる。上記サリチル酸金属錯体としては例えば特開昭 53-127726 号公報、特開昭 62-145255 号公報等に記載のものが、カリックスアレーン系化合物としては例えば特開平 2-201378 号公報等に記載のものが、有機ホウ素化合物としては例えば特開平 2-221967 号公報に記載のものが、有機ホウ素化合物としては例えば特開平 3-1162 号公報に記載のものが使用可能である。

【0043】トナー母粒子の製法としては、公知の製法を用いることができ、例えば、乾式での粉砕法、湿式での乳化重合、懸濁重合、乳化造粒法などが挙げられる。一般的に粉砕法の場合は不定形粒子、湿式法の場合は球形粒子を得ることができ、画像形成プロセスに適したトナー製法を用いれば良い。トナー母粒子の粒径は画質の観点から小粒径のものが好ましく、体積平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ 程度のものを好適に用いることができる。特に本発明においては、体積平均粒径 $4\sim 8\ \mu\text{m}$ のトナー母粒子を用いることが好ましい。

【0044】本発明のトナーは上記トナー母粒子に前記の無機粒子を外添し、混合することにより得られる。本発明における無機粒子の添加量は、BS 抑止効果および帯電性の観点からトナー母粒子に対して $0.1\sim 5$ 重量%、好ましくは $0.3\sim 3$ 重量%が好適である。

【0045】前記無機粒子の被覆前の平均一次粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の場合、平均一次粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の無機粒子を併用して外添することが望ましい。トナー流動性がより向上するためである。平均一次粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の無機粒子の材料としては、公知の無機粒子材料が使用可能であり、例えば、シリカ、非結晶性シリカ、チタニア、アルミナ等が挙げられる。当該無機粒子は公知のシランカップリング剤やシリコンオイルなどの疎水化処理剤で表面処理して用いることが好ましい。当該無機粒子の添加量はトナー母粒子に対して $0.1\sim 3$ 重量%が好適である。

【0046】また、P/C 研磨による固着物除去の観点からクリーニング助剤を外添してもよい。クリーニング助剤としては、例えば、大径チタニア、チタン酸ストロンチウム等のチタン酸化合物、ケイ素酸化合物、焼結粒子等が挙げられる。これら粒子の平均一次粒径は $100\sim 1000\ \text{nm}$ が好適である。

【0047】本発明のトナーは、キャリアを使用しない 1 成分現像剤、キャリアとともに使用する 2 成分現像剤いずれにおいても使用可能である。また、本発明のトナーは磁性あるいは非磁性いずれのトナーであってよい。

【0048】本発明のトナーとともに使用するキャリアとしては、公知のキャリアを使用することができ、例えば、鉄粉、フェライト等の磁性粒子よりなるキャリア、磁性粒子表面を樹脂等の被覆剤で被覆したコート型キャリア、あるいはバインダー樹脂中に磁性粒子を分散してなるバインダー型キャリア等いずれも使用可能である。このようなキャリアとしては体積平均粒径が $20\sim 70\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $30\sim 50\ \mu\text{m}$ のものが好適である。以下、本発明を以下の実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0049】

【実施例】＜外添剤 A の調製（析出法）＞平均一次粒径 $300\ \text{nm}$ のチタニア粒子（BET 比表面積 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ ） $100\ \text{g}$ を純水 1 リットル中に分散させた水系スラリーに塩化カルシウム（非アルカリ金属含有化合物）を $0.55\ \text{g}$ 投入し、よく攪拌する。塩化カルシウムが完全に溶解した時点でスラリーを加熱しながらステアリン酸ナトリウム（脂肪酸アルカリ金属塩）を $3.1\ \text{g}$ 投入し、スラリー中でステアリン酸カルシウム（脂肪酸非アルカリ金属塩）を無機粒子を核として析出させ、反応後の溶液を除去し、洗浄して得られたチタニア粒子を乾燥させ、ジェットミルにて解砕し、更に $105\ \mu\text{m}$ の篩を通して、表面にステアリン酸カルシウムおよびステアリン酸ナトリウムが無機粒子使用量に対して 3 重量%（表面処理量）処理された、平均粒径 $350\ \text{nm}$ のチタニア粒子（外添剤 A）を得た。得られた表面処理無機粒子におけるステアリン酸ナトリウム（脂肪酸アルカリ金属塩）のステアリン酸カルシウム（脂肪酸非アルカリ金属塩）に対する割合（含有率）を蛍光 X 線分析により定量したところ 0.1 重量%であった。

【0050】＜外添剤 B～L、N、R および S の調製（析出法）＞無機粒子の種、粒径および BET 比表面積、非アルカリ金属含有化合物の種および添加量、ならびに脂肪酸アルカリ金属塩の種および添加量を表 1 および 2 に示すように変更したこと以外、外添剤 A の製造方法と同様にして、各外添剤を調製した。

【0051】＜外添剤 M の調製（従来法）＞ステアリン酸カルシウムをキシレン溶剤中に分散させ、約 100°C の湯浴にて溶解させた。次いでステアリン酸カルシウムの無機粒子への処理量が 3 重量%となるように平均一次粒径 $300\ \text{nm}$ のチタニア粒子（比表面積 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ ）をキシレン溶液に添加し、攪拌した。その後、エバポレータを用いて脱気し、乾燥して処理品を得た。次にジェットミルを用いて本処理品を解砕し、 $105\ \mu\text{m}$ の篩を用いて篩分した後、平均粒径 $600\ \text{nm}$ のステアリン酸カルシウム処理チタニア粒子（外添剤 M）を得た。

【0052】＜外添剤 O の調製（従来法）＞ステアリン酸カルシウムの代わりにステアリン酸ナトリウムを用いたこと以外、外添剤 M の製造方法と同様にして、外添剤

○を調製した。

【0053】＜外添剤PおよびQ＞外添剤Pとして平均粒径5 μ mのステアリン酸カルシウムを用いた。外添剤Qとして平均粒径5 μ mのステアリン酸ナトリウムを用いた。

* 脂肪酸非アルカリ金属塩に対する割合（含有率）および表面処理量を外添剤Aにおいてと同様にして求め、それらの結果を製造条件とともに以下の表に示した。「チタスト」はチタン酸ストロンチウムを意味する。

【0055】

【0054】各外添剤における脂肪酸アルカリ金属塩の*

【表1】

	無機粒子		表面処理法	非アルカリ金属含有化合物		脂肪酸アルカリ金属塩		析出した脂肪酸非アルカリ金属塩の種	表面処理量*** (重量%)	含有率(%) ****	平均粒径(nm)
	種	粒径(nm)		種	添加量(g)	種	添加量(g)				
外添剤-A	チタニア	300	析出法	CaCl ₂	0.55	ステアリン酸Na	3.1	ステアリン酸Ca	3	0.1	350
外添剤-B	チタニア	300	析出法	CaCl ₂	0.28	ステアリン酸Na	1.6	ステアリン酸Ca	1.5	0.1	350
外添剤-C	チタニア	300	析出法	CaCl ₂	0.6	パルミン酸Na	3.1	パルミン酸Ca	3	0.1	350
外添剤-D	チタニア	300	析出法	CaCl ₂	0.75	ラウリン酸Na	3.1	ラウリン酸Ca	3	0.1	350
外添剤-E	チタニア	300	析出法	ZnCl ₂	0.65	ステアリン酸Na	3.0	ステアリン酸Zn	3	0.1	350
外添剤-F	チタニア	300	析出法	MgCl ₂	0.49	ステアリン酸Na	3.2	ステアリン酸Mg	3	0.1	350
外添剤-G	チタニア	300	析出法	AlCl ₃	0.46	ステアリン酸Na	3.2	ステアリン酸Al	3	0.1	350
外添剤-H	チタニア	30	析出法	CaCl ₂	3.3	ステアリン酸Na	18.6	ステアリン酸Ca	18	0.1	35
外添剤-I	チタニア	1000	析出法	CaCl ₂	0.55	ステアリン酸Na	3.1	ステアリン酸Ca	3	0.1	1100
外添剤-J	シリカ	30	析出法	CaCl ₂	3.3	ステアリン酸Na	18.6	ステアリン酸Ca	18	0.1	35
外添剤-K	アルミナ	20	析出法	CaCl ₂	5.5	ステアリン酸Na	31	ステアリン酸Ca	30	0.1	23
外添剤-L	チタスト	300	析出法	CaCl ₂	0.55	ステアリン酸Na	3.1	ステアリン酸Ca	3	0.1	350

*; 記載の脂肪酸金属塩を粉砕してそのまま外添剤として用いた。

** ; 検出されなかったため、蛍光X線分析による検出可能最小値より小さいことを示す。

*** ; 表面処理による無機粒子重量増加分の、当該処理に供された無機粒子重量に対する割合を示す。

**** ; 含有率は脂肪酸アルカリ金属塩の脂肪酸非アルカリ金属塩に対する割合を示す。

【0056】

※ ※ 【表2】

	無機粒子		表面処理法	非アルカリ金属含有化合物		脂肪酸アルカリ金属塩		析出した脂肪酸非アルカリ金属塩の種	表面処理量*** (重量%)	含有率(%) ****	平均粒径(nm)
	種	粒径(nm)		種	添加量(g)	種	添加量(g)				
外添剤-M	チタニア	300	従来法	使用された脂肪酸金属塩はステアリン酸Caであった。					3	0	600
外添剤-N	チタニア	300	析出法	CaCl ₂	0.55	ステアリン酸Na	3.5	ステアリン酸Ca	3	0.6	350
外添剤-O	チタニア	300	従来法	使用された脂肪酸金属塩はステアリン酸Naであった。					3	—	550
外添剤-P	ステアリン酸Ca*	5 μ m	—	—	—	—	—	—	—	—	—
外添剤-Q	ステアリン酸Na*	5 μ m	—	—	—	—	—	—	—	—	—
外添剤-R	チタニア	300	析出法	CaCl ₂	0.55	ステアリン酸Na	4.0	ステアリン酸Ca	3	0.8	350
外添剤-S	チタニア	300	析出法	CaCl ₂	1.0	ステアリン酸Na	3.1	ステアリン酸Ca	3	<0.01 **	350

*; 記載の脂肪酸金属塩を粉砕してそのまま外添剤として用いた。

** ; 検出されなかったため、蛍光X線分析による検出可能最小値より小さいことを示す。

*** ; 表面処理による無機粒子重量増加分の、当該処理に供された無機粒子重量に対する割合を示す。

**** ; 含有率は脂肪酸アルカリ金属塩の脂肪酸非アルカリ金属塩に対する割合を示す。

【0057】

＜トナー母粒子の製造＞

- ・ビスフェノール系ポリエステル樹脂 70重量部
- (Tg: 58℃、Tm: 100℃)
- ・マゼンタ顔料 (C. I. ピグメントレッド184) 30重量部

上記組成よりなる混合物を加圧ニーダーに仕込み混練し ★ 顔料マスターバッチを得た。

た。得られた混練物を冷却後フェザーミルにより粉砕し★ 【0058】

- ・上記ポリエステル樹脂 93重量部
- ・上記顔料マスターバッチ 10重量部

上記組成よりなる材料をヘンシェルミキサーで混合した後、混合物をベント二軸混練装置で混練した。得られた混練物を冷却した後、フェザーミルで粗粉砕、ジェット

ミルで微粉砕し、さらに分級することにより体積平均粒径8.5 μ mのマゼンタトナー母粒子を得た。トナーの粒径はコールターマルチサイザー2を用いて測定した。

【0059】＜実施例及び比較例のトナーの製造＞表3に示すように各外添剤を上記トナー母粒子に添加し、ヘンシェルミキサーにより混合し、振動フルイ機にてふるいをかけ各トナーを得た。疎水性シリカはH2000（クラリアントジャパン社製、平均一次粒径10nm、BET比表面積180m²/g）を用いた。表に示す各外添剤の添加量（重量％）はトナー母粒子に対する割合である。なお、表中、比較例6については、外添剤Pおよび疎水性シリカの添加量はトナー母粒子に対する割合を示し、外添剤Qの添加量は外添剤Pの添加量に対する割合を示す。

【0060】＜2成分現像剤の製造＞各実施例および比較例で得られたトナーを後述のキャリア1と、現像剤中のトナー濃度が6重量％となるように混合攪拌し、2成分現像剤を得た。

【0061】キャリア1

攪拌器、コンデンサー、温度計、窒素導入管、滴下装置を備えた容器500mlのフラスコにメチルエチルケトン100重量部仕込んだ。窒素雰囲気下80℃で、メチルメタクリレート36.7重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5.1重量部、3-メタクリロキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン58.2重量部および1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）1重量部をメチルエチルケトン100重量部に溶解させて得られた溶液を、2時間にわたり反応器中に滴下し5時間熟成させた。得られた樹脂に対して、架橋剤としてイソホロンジイソシアネート／トリメチロールプロパンアダクト（IPDI／TMP系：NCO％＝6.1％）をOH／NCOモル比率が1／1となるように調整した後メチルエチルケトンで希釈して固定比3重量％であるコート樹脂溶液を調製した。コア材として焼成フェライト粉F-300（体積平均粒径：50μm、パウダーテック社製）を用い、上記コート樹脂溶液をコア材に対する被覆樹脂量が1.5重量％になるようにスピラコーター（岡田精工社製）により塗布・乾燥した。得られたキャリアを熱風循環式オープン中にて

160℃で1時間放置して焼成した。冷却後フェライト粉バルクを目開き106μmと75μmのスクリーンメッシュを取り付けたフルイ振とう器を用いて解砕し、樹脂被覆キャリア1を得た。

【0062】＜評価＞各実施例および比較例で得られた現像剤を各評価項目について以下の方法に従って評価した。

BS

現像剤をフルカラー複写機（CF900：ミノルタ社製）にセットし、画像部が15％の原稿を用いて3万枚連続複写し、画像上のブラックスポット（BS）を目視観察することによって評価した。

◎：BSは発生していなかった；

○：BSは若干発生していたが、実用上問題なかった；

△：BSが発生しており、実用上問題あった；

×：BSが多数発生していた。

【0063】画像ノイズ

現像剤をフルカラー複写機（CF900：ミノルタ社製）にセットし、画像部が15％の原稿を用いて3万枚連続複写し、感光体表面のキズを目視観察することによって評価した。感光体表面にキズが生じていると、複写画像上にノイズが線状に現れる。

○：感光体表面にキズは発生していなかった；

×：感光体表面にキズが発生していた。

【0064】カブリ

現像剤をフルカラー複写機（CF900：ミノルタ社製）にセットし、画像部が15％の原稿を用いて3万枚連続複写し、画像上のカブリを目視観察することによって評価した。帯電性が低下するとカブリが発生する。

○：カブリは発生していなかった；

△：カブリが若干発生していた；

×：カブリが多数発生していた。

【0065】以上の評価結果を各現像剤の外添剤条件とともに以下の表に示す。

【表3】

10

20

30

	外添剤種	添加量	外添剤種	添加量	3万枚後のBS	画像ノイズ	カブリ
実施例1	外添剤-A	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	◎	○	○
実施例2	外添剤-B	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	◎	○	○
実施例3	外添剤-C	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	◎	○	○
実施例4	外添剤-D	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	◎	○	○
実施例5	外添剤-E	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	◎	○	○
実施例6	外添剤-F	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	◎	○	○
実施例7	外添剤-G	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	◎	○	○
実施例8	外添剤-H	1.00%	—	—	○	○	○
実施例9	外添剤-I	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	◎	○	○
実施例10	外添剤-J	1.00%	—	—	○	○	○
実施例11	外添剤-K	1.00%	—	—	○	○	○
実施例12	外添剤-L	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	◎	○	○
比較例1	外添剤-M	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	○	×	○
比較例2	外添剤-N	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	◎	○	×
比較例3	外添剤-O	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	○	×	○
比較例4	外添剤-P	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	△	○	×
比較例5	外添剤-Q	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	△	○	×
比較例6	外添剤-P 外添剤-Q	1.00% 0.1%*	疎水性シリカ	1.00%	△	○	×
比較例7	外添剤-R	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	◎	○	×
比較例8	外添剤-S	1.00%	疎水性シリカ	1.00%	△	○	○

*;比較例6の外添剤Qの添加量は外添剤Pの添加量に対する割合を示す。

【0066】

【発明の効果】本発明により、従来の技術に比して明らかに帯電性の悪化や画像ノイズなどの副作用を発生させ*

ることなく、BS性能を改善できる。また、本発明により、感光体磨耗が抑制され、クリーニング性が向上するという優れた効果も得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 御厨 義博
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(72)発明者 関口 良隆
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(72)発明者 城戸 謙一
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72)発明者 青木 めぐみ
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(72)発明者 佐野 哲夫
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内
(72)発明者 玉置 順一
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA08 AB02 CA25 CB07 CB13

EA05